



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09D 5/02, 5/08, C08F 2/26	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/46337 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. September 1999 (16.09.99)
---	----	--

(21) Internationales Aktenzelchen: PCT/EP99/01293 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. Februar 1999 (27.02.99) (30) Prioritätsdaten: 198 10 658.0 12. März 1998 (12.03.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHLARB, Bernhard [DE/DE]; Dhauner Strasse 15a, D-67067 Ludwigshafen (DE). LEY, Gregor [DE/DE]; Staufergasse 24, D-67319 Wattenheim (DE). ZHAO, Cheng-Le [CN/DE]; Schälzigweg 39, D-68723 Schwetzingen (DE). HAUNSCHILD, Alexander [DE/DE]; Am Klipfelstor 7, D-67346 Speyer (DE). RAU, Maria, Gyopar [DE/DE]; Heinkelstrasse 14, D-67454 Hassloch (DE). DERSCH, Rolf [DE/DE]; Kastanienweg 11c, D-67434 Neustadt (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>

(54) Title: AQUEOUS POLYMER DISPERSION CONTAINING AN EMULSIFIER WITH PHOSPHATE GROUPS

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE POLYMERDISPERSION, ENTHALTEND EINEN EMULGATOR MIT PHOSPHATGRUPPEN

(57) Abstract

The invention relates to an aqueous polymer dispersion containing 0.1 to 10 parts by weight, with regard to 100 parts by weight of a polymer, of an emulsifier A) with a phosphate group. The polymer dispersion is characterized in that up to at least 50 wt.% of the emulsifier is comprised of ethylene oxide and propylene oxide groups, and the portion of the ethylene oxide and propylene oxide groups each amount to at least 10 wt.% with regard to the total quantity of the ethylene oxide and propylene oxide groups.

(57) Zusammenfassung

Wässrige Polymerdispersion, enthaltend 0,1 bis 10 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Polymer, eines Emulgatoren A) mit einer Phosphatgruppe, dadurch gekennzeichnet, daß der Emulgator zu mindestens 50 Gew.-% aus Ethylenoxid und Propylenoxidgruppen besteht und der Anteil der Ethylenoxidgruppen und Propylenoxidgruppen jeweils mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Ethylenoxid- und Propylenoxidgruppen beträgt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mall	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Maurenien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Wäßrige Polymerdispersion, enthaltend einen Emulgator mit Phosphatgruppen

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine wäßrige Polymerdispersion, enthaltend 0,1 bis 10 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Polymer, eines Emulgators A) mit einer Phosphatgruppe,

10 dadurch gekennzeichnet, daß der Emulgator zu mindestens 50 Gew.-% aus Ethylenoxid und Propylenoxidgruppen besteht und der Anteil der Ethylenoxidgruppen und Propylenoxidgruppen jeweils mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Ethylenoxid- und Propylenoxidgruppen beträgt.

15 Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der wäßrigen Polymerdispersionen als Bindemittel in Anstrichfarben und Korrosionsschutzanstrichen.

20 Wäßrige Polymerdispersionen, welche einen Emulgator mit Phosphatgruppen enthalten sind z.B. aus DE-A-2743764, EP-A-421909 und EP-A-221498 bekannt. DE-A-2743764 betrifft Polymerdispersionen, die in Anstrichfarben verwendet werden. Bei dem Emulgator handelt es sich um Alkanphosphorsäure oder deren Ester. In EP-A-421909 werden u.a. auch Emulgatoren mit Phosphatgruppen und Ethylenoxidgruppen beschrieben. Die Polymerdispersionen werden als Bindemittel für Beschichtungsmassen verwendet. Die Korrosionsschutzlacke gemäß EP-A-221498 enthalten ein Polymer mit einem copolymerisierten Emulgator. Der Emulgator besteht aus einer Phosphatgruppe, Propylenoxidgruppen und einer ethylenisch ungesättigten Gruppe.

30 Aus EP-A-115468 ist die Verwendung eines Gemisches aus einem Emulgator mit Phosphatgruppen und einem Emulgator mit Ethylenoxid- und Propylenoxidgruppen bekannt.

35 Durch Emulgatoren sollen emulgierte Monomertröpfchen und die nach Polymerisation erhaltenen Polymerteilchen in wäßriger Phase stabilisiert werden. Gewünscht ist naturgemäß eine ausreichende Stabilisierung mit möglichst geringer Emulgatormenge zu erreichen. Koagulatbildung soll vermieden werden.

40 Bei der späteren Anwendung verbleibt der Emulgator in der Beschichtungsmasse und bedingt daher auch Eigenschaften der erhaltenen Beschichtung. Oft sind Emulgatoren verantwortlich für

Blasenbildungen und Ungleichmäßigkeiten in der Beschichtungsoberfläche.

Im Falle einer Verwendung als Bindemittel für Anstrichfarben ist 5 zusätzlich erwünscht, daß der Emulgator eine möglichst hohe Pigmentkonzentration in der wäßrigen Dispersion zuläßt und das Pigmentbindevermögen des Polymeren möglichst groß bleibt. Ein geringes Pigmentbindevermögen des Polymeren führt zu einer schlechteren mechanischen Stabilität der Beschichtung, z.B. zu einer man- 10 gelhaften Nassabriebfestigkeit.

Im Falle von Korrosionsschutzlacken ist zusätzlich gewünscht, daß der Emulgator zum Korrosionsschutz beiträgt.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren daher Emulgatoren, die die anstehenden Anforderungen an die Stabilität von Polymerdispersionen und die Oberflächenbeschaffenheit von daraus hergestellten Beschichtungen in möglichst hohen Maße erfüllen. Bei einer Verwendung in Anstrichfarben ist darüberhinaus ein hohes 20 Pigmentbindevermögen und bei Korrosionsschutzlacken starker Korrosionsschutz gewünscht.

Demgemäß wurden die eingangs definierten wäßrigen Polymerdispersionen gefunden. Gefunden wurde auch die Verwendung der 25 wäßrigen Polymerdispersionen als Bindemittel in Anstrichfarben und Korrosionsschutzanstrichen.

Bei dem in der wäßrigen Polymerdispersion enthaltenen Emulgator handelt es sich bevorzugt um eine Verbindung, die zu mindestens 30 70 Gew.-% aus Ethylenoxid- und Propylenoxidgruppen besteht.

Wesentliches Merkmal des Emulgators ist, daß er sowohl Ethylenoxidgruppen als auch Propylenoxidgruppen enthält.

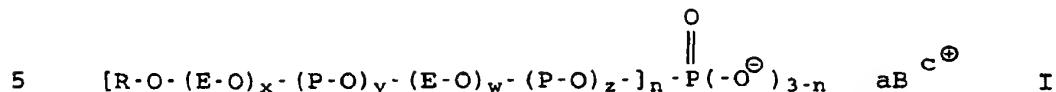
35 Der Anteil der Ethylenoxidgruppen beträgt mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-%, bezogen auf das Molgewichts des Emulgators.

Der Anteil der Propylenoxidgruppen beträgt mindestens 10 Gew.-%, 40 vorzugsweise mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf das Molgewichts des Emulgators.

Das Molgewicht des Emulgators beträgt vorzugsweise 400 bis 2000 besonders bevorzugt 600 bis 1600 g/mol.

3

Vorzugsweise handelt es sich um einen Emulgator der Formel



Worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

10 E: CH_2-CH_2

P: CH_2-CH
|
CH₃

15 R: C₁-C₁₈-Alkyl
x,y,w,z: jeweils ganze Zahl von 0 bis 30,
x+w: mindestens 1
y+z: mindestens 1
20 n: 1 oder 2
B: einwertiges oder zweiwertiges Kation
a,c: jeweils 1 oder 2 mit a*c=3-n

Vorzugsweise steht R für C₁₀-C₁₆ Alkyl Vorzugsweise beträgt die
25 Summe x+w 6 bis 20, besonders bevorzugt 10 bis 14. Vorzugsweise
beträgt die Summe y+z 2 bis 10, besonders bevorzugt 3 bis 7.
Vorzugsweise ist sowohl w als auch z gleich 0.

Vorzugsweise ist B ein einwertiges Kation, insbesondere von Na,
30 K, NH₃ oder H, entsprechend ist c=1 und a=1 oder 2.

Verbindungen dieser Art sind z.B. unter dem Handelsnamen
Lutensit® (BASF) erhältlich.

35 Die erfindungsgemäße wässrige Polymerdispersion enthält den
Emulgator vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gewichtsteilen,
besonders bevorzugt von 0,2 bis 3 Gewichtsteilen pro
100 Gewichtsteile Polymer.

40 Das Polymer besteht vorzugsweise aus

a) 40 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 100 Gew.-%, besonders
bevorzugt 80 bis 100 Gew.-% mindestens eines Hauptmonomeren
und

45

b) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt aus 0 bis 15 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomeren.

5 Hauptmonomere a) sind ausgewählt aus C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 10 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.

Zu nennen sind z.B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C₁-C₁₀-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

20 Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinyllaurat, -stearat, Vinylpropionat, Versaticsäurevinylester und Vinylacetat.

Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol α- und p-Methylstyrol, α-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

Als Vinylether zu nennen sind z.B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt wird Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren genannt.

40 Als Monomere (a) kommen bevorzugt die Alkyl(meth)acrylate, vorzugsweise (C₂- bis C₁₀-Alkyl)acrylate und -methacrylate und die Vinylaromaten, sowie Mischungen dieser Verbindungen in Betracht.

Ganz besonders bevorzugt sind Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, Octylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Styrol sowie Mischungen dieser Monomere als Monomere (a).

Weitere Monomere b) sind z.B. Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, (Meth)acrylamid, ethylenisch ungesättigte Säuren oder Säure-anhydride, insbesondere Carbonsäuren, wie (Meth)acrylsäure oder 5 Itaconsäure, Dicarbonsäuren, z.B. Maleinsäure oder Fumarsäure. Weitere Monomere b) sind z.B. auch vernetzend wirkende Monomere wie Butanddioldiacrylat oder Divinylbenzol.

Das Polymer kann auch mehrstufig aufgebaut sein. Die Stufen unterscheiden sich dabei in ihrer Monomerzusammensetzung. Die Monomeren einer Stufe werden vorzugsweise zu mindestens 80, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Monomeren der jeweiligen Stufe, auspolymerisiert, bevor mit der Zugabe der Monomeren der nächsten Stufe begonnen wird.

15 Ein mehrstufiger Aufbau ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht notwendig. Es wurde jedoch beobachtet, daß ein mehrstufiger Aufbau eine niedrigere Mindestfilmbildetemperatur bei gleichzeitiger guter Blockfestigkeit (kaum Verklebung von beschichteten 20 Substanzen miteinander beim Stapeln) bewirkt.

Besonders bevorzugt ist in diesem Zusammenhang ein zweistufiger Aufbau.

25 Die im folgenden I und II genannten Stufen enthalten vorzugsweise folgende Menge an Monomeren, bezogen auf das Polymer.

I: 5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%
II: 20 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 40 Gew.-%.

30 Die Monomerzusammensetzung der Stufen unterscheidet sich vorzugsweise in der Glasübergangstemperatur Tg, wobei die Tg der Monomeren einer Stufe nach FOX berechnet wird (FOX, Bull. Physics Soc. 1, 3 (1956, S. 123)).

35 Bevorzugt beträgt die Differenz zwischen der Tg der Stufe I und II mindestens 50°C, besonders bevorzugt mindestens 100°C; die Differenz ist jedoch im allgemeinen nicht größer als 40°C.

40 Bevorzugt hat die hydrophilere Stufe die tiefere Tg: die hydrophilere Stufe findet sich unabhängig davon, ob sie zuerst oder als zweites polymerisiert wurde, im fertigen Polymer außen, d.h. als Schale. Die hydrophobere Stufe bildet im allgemeinen den Kern.

45

Bevorzugt ist Stufe I die hydrophilere Stufe, d.h. sie wird aus Monomeren gebildet, die in ihrer Gesamtheit hydrophiler sind als die Monomeren der Stufe II.

5 Die Polymerdispersionen lassen sich in an sich bekannter Weise nach den allgemein bekannten Verfahren der Emulsionspolymerisation aus den Monomeren unter Verwendung der üblichen Emulgier- und Dispergierhilfsmittel und Polymerisationsinitiatoren herstellen.

10 Als Dispergiermittel für die Durchführung von radikalisch wässrigen Emulsionspolymerisationen kommen üblicherweise eingesetzten Emulgatoren oder Schutzkolloide in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, in 15 Betracht. Als Dispergiermittel wird vorzugsweise allein der eingangs beschriebene Emulgator A) oder Mischungen von Emulgatoren, welche zu mindestens 50 Gew.-% insbesondere zu mindestens 75 Gew.-% aus Emulgator A) bestehen, verwendet.

20 Weitere gebräuchliche Emulgatoren sind z.B. Alkalimetallsalze höherer Fetalkoholsulfate wie Na-n-Laurylsulfat, ethoxylierte C₈ bis C₁₀-Alkylphenole mit einem Ethoxylierungsgrad von 3 bis 30 sowie ethoxylierte C₈ bis C₂₅-Fetalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von 5 bis 50. Weitere geeignete Emulgatoren sind in 25 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 209 aufgeführt.

Geeignete Schutzkolloide sind hochmolekulare Naturstoffe wie 30 Stärke, Methylcellulose, Pektine und Gelatine, synthetische Stoffe wie Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Weitere Schutzkolloide sind ausführlich in Houben-Weyl, 1. c., Seiten 411 bis 420 beschrieben.

35 Als Polymerisationsinitiatoren kommen alle diejenigen im Betracht, die in der Lage sind, eine radikalische Emulsionspolymerisation in wässrigen Medien auszulösen. Sie werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, eingesetzt. Übliche

40 Verbindungen sind anorganische Peroxide, z.B. Natrium- und Ammoniumperoxidisulfat und Wasserstoffperoxid, organische Peroxide wie Dibenzoylperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid sowie Azoverbindungen wie Azoisobuttersäuredinitril. Diese Initiatoren sind für die bei den radikalischen Emulsionspolymerisationen 45 üblichen Reaktionstemperaturen von 50 bis 100°C geeignet. Werden niedrigere Reaktionstemperaturen von etwa 40 bis 60°C gewünscht, sind Redoxsysteme wie Kombinationen aus Perverbindungen und einem

reduzierenden Co-Initiator dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure, Ascorbinsäure oder Eisen-II-salzen vorzuziehen.

Die Herstellung wässriger Polymerisatdispersionen nach dem Verfahren der radikalischen Emulsionspolymerisation ist an sich bekannt (vgl. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV, Makromolekulare Stoffe, 1. c., Seiten 133ff).

Besonders bewährt hat sich ein Zulauf-Verfahren, bei dem man von einer Vorlage, bestehend aus einem Teil der Monomeren, im allgemeinen bis zu 20 Gew.-%, Wasser, Emulgator und Initiator ausgeht. Der Rest der Monomeren und gegebenenfalls Regler in emulgiert Form sowie zusätzlich eine wässrige Lösung weiteren Polymerisationsinitiators werden nach Maßgabe der Polymerisation zugesetzt.

Soweit der Emulgator A) nicht oder nicht die insgesamt gewünschte Menge des Emulgators A) als Dispergiermittel während der Emulsionspolymerisation verwendet wurde, kann die gewünschte Menge des Emulgators A) auch nachher der erhaltenen wässrigen Polymerdispersion zugesetzt werden.

Vorzugsweise wird der Emulgator A) wie vorstehend beschrieben bei der Emulsionspolymerisation als Emulgator verwendet. Die Mitverwendung anderer Dispergiermittel ist nicht notwendig.

Die erfindungsgemäße wässrige Polymerdispersion hat vorzugsweise einen Feststoffgehalt von 35 bis 65, besonders bevorzugt von 45 bis 55 Gew.-%.

Die Glasübergangstemperatur Tg der Copolymerivate liegt vorzugsweise im Bereich von -60 bis 140°C, besonders bevorzugt im Bereich von 0 bis 70°C (berechnet nach Fox, Bull. Physics Soc. 1, 3 (1956), S.123).

Die erfindungsgemäße Polymerdispersion zeichnet sich durch eine hohe Stabilität aus, es kommt kaum zu Koagulatbildungen.

Die erfindungsgemäße Polymerdispersion kann als Bindemittel für Beschichtungsmittel, z.B. für Lacke, Schutzüberzüge, Papierstreichmassen, dekorative Überzüge, Anstrichfarben, Klebstoffe, Beschichtungen auf Textilien und auch als Bindemittel für unbundene Faservliese verwendet werden.

Für die unterschiedliche Verwendung können geeignete Hilfsmittel zugesetzt werden, z.B Verlaufsmittel, Verdicker, Entschäumer, Füllstoffe, Pigmente, Dispergierhilfsmittel für Pigmente etc.

Die Beschichtungen können durch Auftragen der Beschichtungsmittel auf geeignete Substrate, wie Metall, Kunststoff, Holz, Papier, Textilien und Trocknung, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, erhalten werden.

5

Die erhaltene Beschichtungen zeichnen sich durch eine gleichmäßige Oberfläche, insbesondere auch durch Blasenfreiheit aus.

10 Insbesondere eignet sich die erfindungsgemäße Polymerdispersion als Bindemittel für Korrosionsschutzlacke und als Bindemittel für Anstrichfarben.

15 Im Falle der Korrosionsschutzlacke werden erfindungsgemäße Polymerdispersionen mit einer Tg von vorzugsweise von 20 bis 60°C verwendet.

Neben der Polymerdispersion können die Korrosionsschutzlacke noch Korrosionsschutzmittel, wie Korrosionsinhibitoren oder aktive Korrosionsschutzbegleiter, z.B. Zinkphosphat enthalten.

20

Auch ohne weitere Korrosionsschutzmittel hat die erfindungsgemäße Polymerdispersion bereits eine gute Korrosionsschutzwirkung.

25 Im Falle der Anstrichfarben werden erfindungsgemäße Polymerdispersionen mit einer Tg von vorzugsweise von -55 bis 90°C, besonders bevorzugt von -10 bis 80°C und ganz besonders genannt, bevorzugt von 0 bis 60°C verwendet.

30 Anstrichfarben, auch Dispersionsfarben genannt, sind eine der größten Produktgruppen der Lack- und Farbenindustrie (siehe Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Band 15, Verlag Chemie, Weinheim 1978, S. 665). Dispersionsfarben enthalten in der Regel als Bindemittel ein filmbildendes Polymer und als farbgebenden Bestandteil wenigstens ein anorganisches Pigment, ferner anorganische Füllstoffe und Hilfsmittel, wie Entschäumer, Verdicker, Netzmittel und gegebenenfalls Filmbildhilfsmittel.

40 Die Qualität von Dispersionsfarben hängt maßgeblich von der Fähigkeit des filmbildenden Polymers ab, die nichtfilmbildenden Bestandteile, die Pigmente und anorganische Füllstoffe gleichmäßig zu binden. Das Pigmentbindevermögen des Bindemittels spielt insbesondere eine Rolle bei Dispersionsfarben mit einem hohen Gehalt an anorganischen Pigmenten und Füllstoffen, charakterisiert durch 45 eine Pigmentvolumenkonzentration PVK > 40 %. Die Pigmentvolumenkonzentration wird üblicherweise definiert als der Quotient aus dem Gesamtvolumen der festen anorganischen Bestandteile (Pigment

+ Füllstoffe) geteilt durch das Gesamtvolumen der festen anorganischen Bestandteile (Pigmente und Füllstoffe) und der Polymerisatteilchen der wässrigen Bindemittelpolymerisatdispersion; siehe Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 5 15, S. 668). Ein geringes Pigmentbindevermögen führt zu einer schlechten mechanischen Stabilität der Beschichtung, die sich beispielsweise in einer geringen Nassabriebfestigkeit äußert. Eine hohe Nassabriebfestigkeit ist jedoch insbesondere bei abwaschbaren Dispersionsfarben erwünscht. Weiterhin muss gewährleistet sein, dass das Bindemittel eine hinreichend niedrige Filmbildetemperatur aufweist, um so eine Verarbeitung der Beschichtungsmasse auch bei niedrigen Temperaturen zu gewährleisten. Gleichzeitig darf das Bindemittelpolymer nicht zu weich sein, damit eine ausreichende Festigkeit gewährleistet ist, oder zu klebrig sein, um ein Anschmutzen zu vermeiden.

Eine weitere wichtige Eigenschaft von Dispersionsfarben ist die Blockfestigkeit der Anstriche, darunter versteht man eine geringe Verklebung des Anstrichfilms mit sich selbst unter Druckbelastung 20 und erhöhter Temperatur (gute Blockfestigkeit).

Die erfindungsgemäßen Anstrichfarben (Dispersionsfarben) enthalten Pigmente und Füllstoffe vorzugsweise in solchen Mengen, daß die PVK 15 % bis 85 % und besonders bevorzugt 25 % bis 55 % beträgt.

Typische Pigmente sind beispielsweise Titandioxid, vorzugsweise in der Rutilform, Bariumsulfat, Zinkoxid, Zinksulfid, basisches Bleicarbonat, Antimontrioxid, Lithopone (Zinksulfid + Bariumsulfat) verwendet. Die Dispersionsfarben können jedoch auch farbige Pigmente, beispielsweise Eisenoxide, Ruß, Graphit, lumineszente Pigmente, Zinkgelb, Zinkgrün, Ultramarin, Manganschwarz, Antimonschwarz, Manganviolett, Pariser Blau oder Schweinfurter Grün enthalten. Neben den anorganischen Pigmenten können die erfindungsgemäßen Dispersionsfarben auch organische Farbpigmente, z. B. Sepia, Gummigutt, Kasseler Braun, Toluidinrot, Pararot, Hansagelb, Indigo, Azofarbstoffe, anthrachinoide und indigoide Farbstoffe sowie Dioxazin, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Isoindolinon- und Metallkomplexpigmente enthalten.

40 Geeignete Füllstoffe umfassen Alumosilicate, wie Feldspäte, Silicate, wie Kaolin, Talkum, Glimmer, Magnesit, Erdalkalcarbonate, wie Calciumcarbonat, beispielsweise in Form von Calcit oder Kreide, Magnesiumcarbonat, Dolomit, Erdalkalisulfate, wie Calciumsulfat, Siliciumdioxid etc. Die Füllstoffe können als Einzelkomponenten eingesetzt werden. In der Praxis haben sich jedoch

10

Füllstoffmischungen besonders bewährt, z. B. Calciumcarbonat/Kao-
lin, Calciumcarbonat/Talkum.

Zur Erhöhung der Deckkraft und zur Einsparung von Weißpigmenten
5 werden häufig feinteilige Füllstoffe, z. B. feinteiliges Calcium-
carbonat oder Mischungen verschiedener Calciumcarbonate mit un-
terschiedlichen Teilchengrößen eingesetzt. Zur Einstellung der
Deckkraft des Farbtons und der Farbtiefe werden vorzugsweise Ab-
mischungen aus Farbpigmenten und Füllstoffen eingesetzt.

10

Die erfindungsgemäßen Dispersionsfarben sind stabile fluide Sys-
teme, die man zur Beschichtung von einer Vielzahl von Substraten
verwenden kann. Geeignete Substrate sind beispielsweise Holz, Be-
ton, Metall, Glas, Keramiken, Plastik, Putze, Tapeten, gestri-
15 chene, grundierte oder verwitterte Untergründe.

Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersionsfarben her-
gestellten Anstriche zeichnen sich durch eine hohe Nassabriebfes-
tigkeit und eine gute Haftung in nassem Zustand aus. Darüber hin-
20 aus sind die Anstriche nicht klebrig und zeichnen sich solche
Beschichtungen durch eine hohe Blockfestigkeit aus.

Beispiele:

25 I Herstellung von Polymerdispersionen für Korrosionsschutzüber-
züge

Der Emulgator wurde in Wasser gelöst und mit Ammoniak auf
pH = 9 gestellt. Die Vorlage wurde in einem Polymerisations-
gefäß, das mit einem Ankerrührer, Rückflußkühler und
30 2 Zulaufgefäß ausgestattet war, in einer Stickstoff-
atmosphäre auf eine Temperatur von 85°C geheizt und 15 min.
anpolymerisiert. Dann wurde der Zulauf 1 in 2 Stunden und der
Zulauf 2 in 2 1/4 Stunden zudosiert. Anschließend wurde noch
35 1 Stunde lang nachpolymerisiert. Im Falle der Beispiele V2
und 2 wurde anschließend der Zulauf 3 innerhalb von 10 min.
zudosiert. Dann wurde über ein Sieb der Maschenweite 500 µm
filtriert, und der Koagulatanteil im feuchten Zustand ausge-
wogen.

40

Emulgator A: Alkylaryl-polyglykolether-phosphat, Mischung aus
Phosphorsäure Mono- und Diester, (enthält nur EO-Einheiten,
zum Vergleich).

45

Emulgator B: $C_{13/15} \cdot [EO]_{12} \cdot \{PO\}_5 \cdot PO_3H_2$., Mischung aus Phosphor-
säure Mono- und Diester.

Beispiele:

Tabelle 1: Synthese der Polymerdispersionen

	V1 zum Vergleich	1	V2 zum Vergleich	2
Vorlage				
Emulgator Typ	A	B	A	B
Emulgator Menge	1,5 g	1,5 g	1,9 g	1,9 g
Wasser	250 g	250 g	350 g	350 g
Teil von Zulauf 1	36 g	36 g	46,5 g	46,5 g
Teil von Zulauf 2	5 g	5 g	4 g	4 g
Zulauf 1				
Emulgator Typ	A	B	A	B
Emulgator Menge	8,5 g	8,5 g	10,6 g	10,6 g
Wasser	200 g	200 g	280 g	280 g
Acrylamid (50%ig in Wasser)	15 g	15 g	18,8 g	18,8 g
Acrylsäure	12,5 g	12,5 g	15,6 g	15,6 g
Styrol	242 g	242 g	303 g	303 g
n-Butylacrylat	237 g	237 g	297 g	297 g

12

	V1 zum Vergleich	1	V2 zum Vergleich	2
Zulauf 2				
Na-Peroxidisulfat	2,5 g	2,5 g	3,1 g	3,1 g
Wasser	98 g	98 g	78 g	78 g
Zulauf 3				
wäßrige Ammoniaklösung [25%ig]	-	-	8 g	8 g
Koagulatgehalt [%]	0,3	0,1	<0,1	<0,1
Kenndaten der Dispersion:				
Feststoffgehalt [%]	48,2	48,1	46,8	47,2
pH	3,8	3,8	7,1	6,3
LD* Maß für Teilchengröße,	75	69	75	64
Viskosität [mpas]	100	120	660	600

* Maß für Teilchengröße

LD= Trübung der Dispersionen mit 0,01 Gew.-% Polymergehalt in Verhältnis zu Wasser, bestimmt durch Messung des Photostroms. Der Wert gibt die Lichtdurchlässigkeit in % an. Je größer der LD-Wert ist, desto kleiner sind Polymerteilchen.

II Herstellung der Korrosionsschutzlacke

Die Herstellung der Korrosionsschutzlacke erfolgt gemäß nachstehender Tabelle.

Tabelle 2: Herstellung der Korrosionsschutz-Lacke

Teile sind Gewichtsteile

	V1	1	V2	2
Polymerdispersion (flüssig)	103,7	104,2	96,1	95,2
Wasser	10,6	10,6	-	-
Korrosionsinhibitor	0,4	0,4	-	-
Surfynol 104 (50%ig in n-Propanol) 1	-	-	1,2	1,2
Agitan 260 2	-	-	0,6	0,6
Wasser	-	-	11,7	11,7
Pigmentverteiler (LR 807) 3	-	-	1,46	1,46
Pigmentverteiler (Collacral AS 35) 4	0,8	0,8	-	-
WäBr. Ammoniaklösung. (25%ig)	3,2	8,65	3,3	3,2
Solvenon PP 5	1,85	1,85	-	-
Benzin 180-210°C 6	1,85	1,85	-	-
Agitan 295 7	0,6	0,6	-	-
Lithopone L, 30% ZnS 8	32,7	32,7	-	-

Heucophos ZPZ 9	21,025	21,025	-	-
	V1	1	V2	2
Talkum 20 M 2 10	9,225	9,225	-	-
Bayferrox 130 M 11	21,775	21,775	29,9	29,9
Millicarb 12	-	-	47,8	47,8
Aerosil 200 13	-	-	0,48	0,48
Die Zubuten werden mit Glasperlen ersetzt und 20 min. lang im Dissolver verrührt. Dann wird fol- gendes eingerührt:				
Polymerdispersion (flüssig)	44	44,2	47,5	47,1
Agitan 260	-	-	0,6	0,6
Agitan 295	0,45	0,45	-	-
WäBr. Ammoniaklsg. (25%ig)	5,6	2,9	1,1	0,8
Solvesso 100 14	-	-	3,4	3,4
Butyglycol 15	3,7	3,7	-	-
Polyether-Verdicker (Collacral PU 85,25%)	0,3	1,9	0,3	0,3
Nach 1 Tag Wartezeit wird der Lack durch Zugabe von Wasser auf die ge- wünschte Viskosität von ca. 300 mPas eingestellt:				
Wasser	33,7	62,8	17	20,8

15

- 1 Entschäumer der Firma Air Products
- 2 Entschäumer der Firma Münzing Chemie
- 3 Dispergierhilfsmittel für Pigmente der BASF AG
- 5 4 Dispergierhilfsmittel für Pigmente der BASF AG
- 5 Filmbildehilfsmittel der BASF AG
- 6 Filmbildehilfsmittel
- 7 Entschäumer der Firma Münzing Chemie
- 8 aktives Korrosionsschutzpigment der Firma Sachtleben
- 10 9 aktives Korrosionsschutzpigment der Firma Heubach
- 10 Füllstoff der Firma Luzenac
- 11 Eisenoxid der Firma Bayer AG
- 12 Füllstoffe ($CaCO_3$) der Firma Omya
- 13 Füllstoff (Silikat) SiO_2 der Firma Degussa
- 15 14 und 15 Filmbildehilfsmittel

20

25

30

35

40

45

III Prüfung der Korrosionsschutzüberzüge

Die so hergestellten Lacke wurden mit Hilfe einer Handspritzpistole durch Spritzen auf Stahlbleche aufgetragen, wobei die Trockenschichtdicke des Lacks 80 µm betrug. Die beschichteten Bleche wurden 7 Tage lang bei Raumtemperatur und anschließend 1 Tag bei einer Temperatur von 50°C getrocknet. Als Substrat diente Eisenblech (St 1405) (gereinigt mit Essigester). Der getrocknete Lack wurde mit Hilfe einer Stereolupe der Firma Zeiss auf ihre Qualität beurteilt. Der Salzsprühtest erfolgte nach der DIN 53 167. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

15 Tabelle 3: Prüfergebnisse: Schichtdicke: 80 µm (trocken).

	V1	1	V2	2
Emulgator Typ	A	B	A	B
20 Beurteilung der Lackoberflächen mit der Stereolupe	übersät mit Microstippen, daher keine weitere Prüfung	in Ordnung	in Ordnung	in Ordnung
25				
30 Beurteilung der lakkierter Bleche nach 48 h Salzsprühtest:				
35 Blasen [%]			25	15
Unterrostung [Note]			3	0

Beurteilung:

Unterrostung:

40 Note 0-5

0 = keine Unterrostung

5 = starke Unterrostung

Blasen: angegeben sind % der Oberfläche, welche Blasen aufweist.

17

Die Korrosionsschutzlacke auf Basis der erfindungsgemäßen Bindemittel zeigen eine bessere Stabilität (keine Stippenbildung bei der Formulierung oder Applikation) und im Salzsprühtest eine verringerte Blasenbildung und eine geringere Unterrostung.

5

IV Herstellung von Polymerdispersionen für Anstrichfarben

Abkürzungen

10 BA = n-Butylacrylat

MMA = Methylmethacrylate

MAA = Methacrylsäure

UMA = Ureidomethacrylat

NAPS = Natriumpersulfat

15 tBHP = tert-Butylhydroperoxid

ABS = Acetonbisulfat

E1 = Dowfax 2A1, Dodecylphenoxybenzenedisulfonsäure Natriumsalz
(Warenzeichen of Dow Chemicals)

E2 = Disponil FES 77, Alkyl(C₁₀₋₁₆)ethoxy(EO)sulfonate, Natrium-
20 salz (Warenzeichen of Henkel KGaA)

Emulgator B (siehe oben, erfindungsgemäß).

Die Vorlage gemäß Tabelle 4 wurde in einem Polymerisationsgefäß in einer Stickstoffatmosphäre auf 85°C aufgeheizt und dann wurde 25 eine Teilmenge von Zulauf 2 zugegeben. Zulauf 1 wurde danach kontinuierlich über 3 Stunden und die verbleibende Initiatorlösung über 4 Stunden zudosiert anschließend wurde noch einer Stunde nachpolymerisiert. Danach wurde auf 60°C gekühlt und zur Absenkung des Restmonomergehaltes 6,35 g tBHP (15 % in Wasser) 30 und 7,25 g ABS (13,1 % in Wasser) zugegeben und nach einer Stunde bei 60°C gehalten. Danach wurde abgekühlt und ein pH von 7,4 eingestellt.

Tabelle 4: Herstellung der Polymerdispersionen

35

	V3 (Vergleich)	3
Vorlage		
Wasser	234 g	234 g
40 Polystyrolsaat (33%ig)	4,61 g	4,61 g
Na-Pyrophosphat(5%ig)	38 g	38 g
Teil von Zul. 2	7,24 g	7,24 g
Zulauf 1		
E 1 (45%ig in Wasser)	21,11	21,11
45 E 2 (30%ig in Wasser)	47,5	-

	Emulgator B		14,21
	Wasser	227,7 g	238,5 g
	Methacrylsäure	19 g	19 g
5	MMA	356,25 g	356,25 g
	BA	502,55 g	502,25 g
	UMA (25%ig in MMA)	72,2 g	72,2 g
10	Zulauf 2		
	Na-Peroxodisulfat	2,38 g	2,38 g
	Wasser	70 g	95 g
15	Koagulatgehalt [%]	0	0
	NaOH (10%ig)	13,1 g	38,7
	Feststoffgehalt [%]	60,1	51,2
20	pH	7,4	8,8
	Teilchengröße (nm)	270	377
	MFT (°C)	5	<2

25 Die Mindestfilmbildetemperatur (MFT) der Polymerisatdispersionen erfolgte in Anlehnung an Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. Bd. 19, VCH Weinheim 1980, S. 17. Als Messgerät diente eine sogenannte Filmbildebahn (Metallplatte, an die ein Temperaturgradient angelegt wird und an die zur Temperaturkalibrierung an verschiedenen Stellen Temperatursensoren angebracht

30 sind, wobei der Temperaturgradient so gewählt wird, dass das eine Ende der Filmbildebahn eine Temperatur oberhalb der zu erwartenden MFT und das andere Ende eine Temperatur unterhalb der zu erwartenden MFT aufweist). Auf die Filmbildebahn wird nunmehr die wässrige Polymerdispersion aufgebracht. In den Bereichen der

35 Filmbildebahn, deren Temperatur oberhalb der MFT liegt, bildet sich beim Trocknen ein klarer Film aus, wohingegen sich in den kühleren Bereichen ein weißes Pulver bildet. Anhand des bekannten Temperaturprofils der Platte wird die MFT visuell bestimmt.

40 V. Herstellung der Dispersionsfarben

1. Dispersionsfarben mit einer Pigmentvolumenkonzentration (PVK) von 46,9 %;

45 In einem Gefäß wurden folgende Bestandteile vorgelegt:

105,60 g Wasser

		19
	2,00 g	Verdicker ¹⁾
	0,80 g	2-Amino-2-methylpropanol mit 5 % Wasser
	1,00 g	Dispergiermittel ²⁾
5	3,40 g	10 gew.-%-ige, wässrige Tetrakaliumpyro- phosphat-Lösung
	1,70 g	handelsübliches Biocid ³⁾
	3,40 g	handelsüblicher Entschäumer ⁴⁾
	10,10 g	Propylenglykol
	10,10 g	Dipropylenglykol-n-butylether
10	190,10 g	Titandioxidpigment ⁵⁾
	181,60 g	Feldspat ⁶⁾
	50,70 g	kalzinierter Kaolin ⁷⁾

15 Die Bestandteile wurden für 20 Minuten in einem Hochgeschwindigkeitsdispergator vermischt. Anschließend gab man folgende Bestandteile unter Rühren zu:

	266,01 g	Polymerdispersion 3 bzw. V3 (60,1 gew.-%ig)
20	2,50 g	handelsüblicher Entschäumer ⁴⁾
	11,80 g	handelsüblicher Verdicker ⁸⁾
	159,00 g	Wasser

25 Die anwendungstechnischen Eigenschaften der Dispersionsfarben sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

- 1) Hydroxyethylcellulose mit einer Viskosität von 30 Pas (bestimmt als 2%ige Lösung in Wasser bei 25 °C); Natosol® 250 HR der Hercules GmbH Düsseldorf.
- 20 2) 30 gew.-%ige wässrige Lösung eines Ammoniumpolyacrylates; Pigmentverteiler A der BASF AG, Ludwigshafen.
- 3) Proxel®GXL der Zeneca GmbH, Frankfurt.
- 4) Foammaster®S der Henkel KGaA, Düsseldorf
- 5) Kronos®2101 der Kronos, Houston/Texas
- 35 6) Minex®4 der Unimin Speciality Minerals Inc. Elco/Illinois, mittlere Korngröße 7,5 µm
- 7) Icecap® der Burgess Pigment Co., Sandersville, Georgia
- 8) 40 20 gew.-%ige Lösung eines assoziativ verdickenden Polyurethans, Acrysol RM 202 der Rohm and Haas Deutschland GmbH, Frankfurt

VI. Bestimmung der anwendungstechnischen Eigenschaften

1. Abriebfestigkeit

5 Die Bestimmung der Abriebfestigkeit erfolgte nach ASTM D 2486 mittels einer "Gardner"-Scheuermaschine und einem standardisierten Scheuermedium (abrasiver Typ SC-2).

10 Die Dispersionsfarben wurden mit einem Kastenrakel (Spalthöhe 175 µm, 7 MIL) auf Leneta-Folien aufgebracht. Anschließend wurden die Folien unter Normklima (23 °C, 50 % rel. Luftfeuchtigkeit) in einer Klimakammer 14 Tage getrocknet. Die Trockenschichtdicke lag bei etwa 50 µm.

15 Für jede Dispersionsfarbe wurde an 3 Folien der Abrieb- test durchgeführt. Hierzu wurden in der Mitte der Folie ein 250 µm dicker Blechstreifen unterlegt. Anschließend wurde Scheuerpaste aufgebracht und mit einer Nylonbürste solange gescheuert, bis die Beschichtung an der Stelle, wo das Blech unterlegt war, durchgescheuert war. Angegeben wird die Anzahl von Doppelhüben, die erforderlich ist, um die Beschichtung an einer Stelle vollständig durchzuscheuern. Angegeben ist der Durchschnitt zweier Werte, die weniger als 25 % voneinander abweichen.

25 2. Blockfestigkeit

Die Blockfestigkeit wurde gemäß ASTM D 4946 bestimmt. Hierzu brachte man die Dispersionsfarben mit einem Kastenrakel (3 MIL, Spalthöhe 75 µm) auf Leneta-Folien auf. Anschließend trocknete man die Folien 24 Stunden unter Norm-Klimabedingungen. Die getrockneten, beschichteten Folien wurden anschließend in 3,8 x 3,8 cm große Quadrate zerschnitten. Die Quadrate wurden mit den beschichteten Seiten aufeinandergelegt und zwischen zwei Glasplatten plaziert. Auf diese Glasplatten gab man ein Gewicht von 2 kg. Diese Anordnung wurde 24 Stunden bei 50 °C aufbewahrt. Anschließend untersuchte man, wie sich die Folien voneinander entfernen lassen. Hierzu legte man eine Bewertungsskala von 0 bis 10 zugrunde:

40
45
0 = 75 bis 100 % Abriss der Beschichtung
1 = 50 bis 75 % Abriss
2 = 25 bis 50 % Abriss
3 = 5 bis 25 % Abriss
4 = sehr klebrig: 0 bis 5 % Abriss,;
5 = mäßige Klebrigkeit

21

6 = leichte Klebrigkeit
 7 = leichte bis sehr leichte Klebrigkeit
 8 = sehr leichte Klebrigkeit
 9 = kaum klebrig
 5 10 = nicht klebrig

3. Nasshaftung

Die Nasshaftung wurde wie folgt bestimmt: In einem ersten Schritt wurden die Leneta-Folien mit lösungsmittelhaltigem Alkydharzlack (Glasurit EA, Hochglanzlack der BASF deco GmbH, Köln) mit einem Kastenrakel (Spalthöhe 180 µm) beschichtet. Die Folien wurden 24 Stunden in einer Normklimakammer und anschließend 14 Tage in einem Ofen bei 50 °C getrocknet. Anschließend wurden die Dispersionsfarben mit einem Applikator (Spalthöhe 250 µm, 10 MIL) auf die mit Alkydharz beschichteten Leneta-Folien als zweite Beschichtung aufgebracht. Die so erhaltenen Folien wurden 3 Tage unter Norm-Klimabedingungen getrocknet. Aus jeder Folie wurden 3 Prüfkörper herausgeschnitten. Jeder Prüfkörper wurde horizontal mit einer Rasierklinge angeschnitten. Anschließend führte man einen Frost-Tau-Test durch. Hierzu wässerte man die Prüfkörper und bewahrte sie anschließend in einem Tiefkühlschrank 16 Stunden bei -20 °C auf. Dieser Vorgang wurde noch zweimal wiederholt. Anschließend ließ man die Proben auf Raumtemperatur erwärmen und wässerte sie dann erneut 10 Minuten. Danach wurde die Haftung der Beschichtung am Anschnitt durch Kratzen mit dem Fingernagel bestimmt. Hierbei legte man eine Bewertungsskala von 0 bis 5 zugrunde, wobei 0 für eine optimale Adhäsion und 5 für keine Adhäsion (fehlerfreies Abziehen) steht. Die Werte 1 bis 4 stehen für Zwischenwerte.

35

Tabelle 5: Ergebnisse

40

Dispersions-	Blockfestigkeit	Nasshaftung	Nassabriebfestigkeit
3	10	2-3	1800
45 V3	10	2-3	1200

Patentansprüche

1. Wässrige Polymerdispersion, enthaltend 0,1 bis 10 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Polymer, eines Emulgators A) mit einer Phosphatgruppe, dadurch gekennzeichnet, daß der Emulgator zu mindestens 50 Gew.-% aus Ethylenoxid und Propylenoxidgruppen besteht und der Anteil der Ethylenoxidgruppen und Propylenoxidgruppen jeweils mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Ethylenoxid- und Propylenoxidgruppen beträgt.
2. Wässrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht des Emulgators 15 400 bis 2000 g/mol beträgt.
3. Wässrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Emulgator zu mindestens 10 Gew.-% aus Ethylenoxidgruppen und zu mindestens 10 Gew.-% aus Propylenoxidgruppen besteht.
4. Wässrige Polymerdispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer zu 40 bis 100 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus 25 C_1-C_{20} -Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylthern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 30 1 oder 2 Doppelbindungen besteht
5. Verwendung der wässrigen Polymerdispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Bindemittel für Beschichtungsmittel.
- 35 6. Verwendung der wässrigen Polymerdispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Bindemittel für Anstrichfarben.
7. Anstrichfarben, enthaltend eine Polymerdispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.
- 40 8. Verwendung der wässrigen Polymerdispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Bindemittel in Korrosionsschutzlacken.
9. Korrosionsschutzlacke enthaltend eine Polymerdispersion gemäß 45 einem der Ansprüche 1 bis 4.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/01293

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09D5/02 C09D5/08 C08F2/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09D C08F B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 19748 A (ZENECA LTD.) 5 June 1997 see page 1, line 14-35 see page 5, line 14-32 ---	1-9
A	EP 0 395 988 A (BASF) 7 November 1990 see claims ---	1,5-7
A	CH 437 602 A (DEUTSCHE ADVANCE PRODUKTION) ---	1,5-7
A	EP 0 421 909 A (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY) 10 April 1991 cited in the application see page 3, line 44 - page 4, line 25; claims -----	1,5-9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 July 1999

Date of mailing of the International search report

15/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Girard, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/01293

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9719748	A 05-06-1997	AU 704870	B	06-05-1999
		AU 7312596	A	19-06-1997
		CA 2236752	A	05-06-1997
		CN 1203538	A	30-12-1998
		EP 0863795	A	16-09-1998
		NO 982471	A	02-06-1998
		PL 326885	A	26-10-1998
EP 395988	A 07-11-1990	DE 3914384	A	31-10-1990
		CA 2013679	A	29-10-1990
		DE 59010528	D	14-11-1996
		DK 395988	T	18-11-1996
		ES 2092479	T	01-12-1996
		JP 2305861	A	19-12-1990
		US 5324354	A	28-06-1994
CH 437602	A	NONE		
EP 421909	A 10-04-1991	US 4968741	A	06-11-1990
		AU 625985	B	23-07-1992
		AU 6385290	A	11-04-1991
		CA 2019593	A	06-04-1991
		DE 69026785	D	05-06-1996
		DE 69026785	T	28-11-1996
		JP 3131674	A	05-06-1991
		US 5122566	A	16-06-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01293

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09D5/02 C09D5/08 C08F2/26

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09D C08F B01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 19748 A (ZENECA LTD.) 5. Juni 1997 siehe Seite 1, Zeile 14-35 siehe Seite 5, Zeile 14-32	1-9
A	EP 0 395 988 A (BASF) 7. November 1990 siehe Ansprüche	1,5-7
A	CH 437 602 A (DEUTSCHE ADVANCE PRODUKTION)	1,5-7
A	EP 0 421 909 A (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY) 10. April 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 44 - Seite 4, Zeile 25; Ansprüche	1,5-9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipiell oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichte
5. Juli 1999	15/07/1999
Nrme und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Girard, Y

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01293

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9719748	A 05-06-1997	AU	704870 B	06-05-1999
		AU	7312596 A	19-06-1997
		CA	2236752 A	05-06-1997
		CN	1203538 A	30-12-1998
		EP	0863795 A	16-09-1998
		NO	982471 A	02-06-1998
		PL	326885 A	26-10-1998
EP 395988	A 07-11-1990	DE	3914384 A	31-10-1990
		CA	2013679 A	29-10-1990
		DE	59010528 D	14-11-1996
		DK	395988 T	18-11-1996
		ES	2092479 T	01-12-1996
		JP	2305861 A	19-12-1990
		US	5324354 A	28-06-1994
CH 437602	A	KEINE		
EP 421909	A 10-04-1991	US	4968741 A	06-11-1990
		AU	625985 B	23-07-1992
		AU	6385290 A	11-04-1991
		CA	2019593 A	06-04-1991
		DE	69026785 D	05-06-1996
		DE	69026785 T	28-11-1996
		JP	3131674 A	05-06-1991
		US	5122566 A	16-06-1992